

Japanese Patent No.2712564

Registration Date: October 31, 1997

Application No.: 01-137505

Application Date: June 1, 1989

TITLE: PHOTSENSITIVE COMPOSITION

Abstract:

PURPOSE: To improve the appliability and aging stability of a photosensitive compsn. and the printing resistance of a planographic printing plate using the compsn. by using specified polyurethane.

CONSTITUTION: This compsn. contains polyurethane having allyl and carboxyl groups in the side chain, an addition-polymerizable ethylenic unsatd. compd. and a photopolymn. initiator or further contains diazo resin. The polyurethane is resin obtd. by allowing a diisocyanate compd. such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate to react with a diol compd. having an allyl group such as glycerol- α -monoallyl ether and a diol compd. having a carboxyl group such as 2,2-bis(hydroxy-methyl) propionic acid and/or tetrabasic acid anhydride.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

第2712564号

(45)発行日 平成10年(1998)2月16日

(24)登録日 平成9年(1997)10月31日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 1		G 0 3 F 7/038	5 0 1
C 0 8 G 18/28			C 0 8 G 18/28	
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/021			7/021	

請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平1-137505
(22)出願日 平成1年(1989)6月1日
(65)公開番号 特開平3-4225
(43)公開日 平成3年(1991)1月10日

(73)特許権者 999999999
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 中村 千明
東京都練馬区光が丘3-8-5-303
(72)発明者 藤井 圭一
東京都練馬区東大泉4-8-3
(72)発明者 小江 紘司
埼玉県浦和市田島6-1-8-504
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性組成物

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂、(B) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、(C) 光重合開始剤、必要に応じて(D) ジアゾ樹脂を含有する感光性組成物において、該ポリウレタン樹脂が、

(1) ジイソシアネート化合物、(2) アリル基を有するジオール化合物及び(3) カルボキシル基を有するジオール化合物及び/又は四塩基酸無水物とを反応させて得られるものであることを特徴とする感光組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、感光性平版印刷版の製造に適した感光性組成物に関するものである。更に詳しくは、塗膜性、経時安定性等の品質が良好であり、かつ、製造が簡便で安価

2

な新規ポリウレタン樹脂を使用した光重合性感光性組成物に関するものである。

【従来の技術】

従来、光重合性組成物を利用した画像形成法は数多く知られている。例えば、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤、更に必要に応じて有機高分子結合剤、ジアゾ樹脂、着色剤、安定剤等から成る感光性組成物を調製し、これを無溶媒のまま、又は有機溶媒に溶解して支持体上に塗布して、感光性組成物の層を設けた感光材料を作成する方法が知られている。この感光材料を活性光線により画像露光して露光部分を硬化させ、現像液により未露光部分を除去して、硬化レリーフ画像を形成することができる。

このような光重合性組成物は、従来より感光性平版印刷版、感光性樹脂凸版、スクリーン印刷版、フォトレジ

スト、カラーブルーフ等各種の画像形成に利用されている。

光重合性組成物を水性アルカリ現像可能な感光性平版印刷版に適した感光性画像形成層として利用する場合、一般に、アルカリ可溶性又は膨潤性の有機高分子結合剤が常用される。

このような有機高分子結合剤としては、例えば、側鎖にカルボキシル基を有する付加重合体（例えば、メタクリル酸と他のビニル化合物との共重合体；部分エステル化マイレン酸共重合体など）、側鎖にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基を有する付加重合体（例えば、カルボキシル基含有ビニル共重合体の一部に、オキシラン環含有エチレン性不飽和化合物を付加したもの；メタクリル酸アリルとメタクリル酸との共重合体など）ポリビニルアセタール樹脂及びその変性体（例えば、環状酸無水物付加体；アルキルホスフィン酸イソシアネート付加体；イソプロペニルスルホニルイソシアネート付加体など）、側鎖にカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂、側鎖にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂等が知られている。

これらのうち、アリル基とカルボキシル基を側鎖に有するポリウレタン樹脂を含有する光重合性組成物は、水性アルカリ現像液で現像でき、酸素による重合阻害の影響を受けにくく、耐摩耗性があり、高耐刷力の平版印刷版に応用されている。

このポリウレタン樹脂の製造方法としては、一般に、有機溶媒中で、カルボキシル基を有するジオール化合物とジイソシアネート化合物との重付加反応により、カルボキシル基を側鎖に有するポリウレタン樹脂を製造し、次いで、カルボキシル基の一部をアリル基含有ハロゲン化合物と、塩基存在下で反応させる。更に副生物を除くため、多量の水中に投入し、沈殿生成によって分離精製し、乾燥する工程が取られている。

しかしながら、これらの製造工程は、工業的な大量の製造には適さなかった。分離精製する工程においては、作業時の臭気や人体への安全性等の問題があり、大量の有機溶媒含有廃水の処理が必要であり、更に、含水生成ポリウレタン樹脂を乾燥するため、大型の乾燥設備が必要である。その結果、生成ポリウレタン樹脂は高価なものであった。

また、アリル基の導入が高分子反応のため、導入率の制御が難しく、品質の安定したポリウレタン樹脂を得にくいという問題点があった。

更に、この分離精製したポリウレタン樹脂を使用して感光液を作成し、支持体に塗布した場合、このポリウレタン樹脂中に微量残存する不純物が原因とみられる塗布ムラ、ハジキ、ブツ等が発生しやすいという問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明が解決しようとする課題は、感光性組成物、特

に、感光性平版印刷版の感光性組成物に用いた場合、塗膜性、経時安定性等の品質を向上させることができ、かつ、高耐刷力が得られる感光性組成物を提供することにある。また、本発明の他の課題は、製造法が簡便で安価な新規なポリウレタンを使用した光重合性感光性組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、(A) 側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂、(B) 付加重可能なエチレン性不飽和化合物、(C) 光重合開始剤、必要に応じて(D) ジアゾ樹脂を含有する感光性組成物において、該ポリウレタン樹脂として(1) ジイソシアネート化合物、(2) アリル基を有するジオール化合物及び(3) カルボキシル基を有するジオール及び/又は、四塩基酸無水物とを反応させて得られるものを使用することにより、上記課題を解決した。

本発明で使用する側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、次の(イ) または(ロ)の方法により合成できる。

(イ) ジイソシアネート化合物と、アリル基を有するジオール化合物及び、カルボキシル基を有するジオール化合物を含有するジオール成分とを反応させる。

(ロ) ジイソシアネート化合物とアリル基を有するジオール化合物を含有するジオール成分とをジオール成分過剰で反応させ、次いで、四塩基酸無水物を反応させる。

本発明で使用するジイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート等の如き芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の如き脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4 (又は2,6) ジイソシアネート、1,3- (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等の如き脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等の如きジオールとジイソシアネートから誘導されるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

アリル基を有するジオール化合物としては、例えば、グリセロール α -モノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、N,N-ジアリル酒石酸ジアミドなどが挙げられる。

カルボキシル基を有するジオール化合物としては、例えば2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2

ービス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸, 2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸, ビス(ヒドロキシメチル)酢酸, 3,5-ジヒドロキシ安息香酸, ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸, 4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸, 酒石酸, NN-ビス(2-ヒドロキシエチル)3-カルボキシプロピオンアミドなどが挙げられる。

また、更に、アリル基又はカルボキシル基を有しないジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス- β -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサングリメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキシサイドの付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキシサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキシサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどが挙げられる。

上記(イ)法のポリウレタン樹脂は、前記ジイソシアネート化合物と、アリル基を有するジオール化合物及びカルボキシル基を有するジオール化合物を含有するジオール成分と好ましくは有機溶媒中で、必要に応じて触媒を添加し、室温又は加熱することにより合成される。ジイソシアネート化合物及びジオール成分の使用割合は、ジイソシアネート化合物1モルに対し、ジオール成分を0.7~1.3モルの範囲が好ましい。ジオール成分が0.7モル未満又は1.3モルを超える場合には、ポリウレタン樹脂の分子量が十分に上がらず、十分な耐刷性が得られない傾向にあるので好ましくない。また、アリル基を有するジオール化合物の使用割合は、ポリウレタン樹脂1000gに対してアリル基の含有量が0.3モル以上となる様に選ぶことが好ましい。0.3モル未満の場合には、酸素による重合阻害を受けやすく、また高耐刷力の印刷版が得られない傾向にあるので好ましくない。カルボキシル基を有するジオール化合物の使用割合は、ポリウレタン樹脂の酸価10~200となる様に選ぶことが好ましい。ポリウレタン樹脂の酸価が10未満の場合には、水性アルカリ現像液による現像性が不十分であり、またポリウレタン樹脂の酸価が200を超える場合は、感脂性、耐刷性が低下

する傾向にあるので好ましくない。

上記反応には、ウレタン化触媒として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、トリエチルアミン、モルホリンなどが使用できる。

上記反応に使用できる有機溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、四塩化炭素等の如きハロゲン系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き脂肪族又は脂環族又は芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の如きエーテル系溶媒；グリコールメチルエーテルアセテート、グリコールエチルエーテルアセテート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の如きエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メチル-4-メトキシ-2-ペンタノン等の如きケトン系溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等の如き含窒素系溶媒；ジメチルスルホキシド等が挙げられ、上記の溶媒は単独又は2種以上混合して使用することもできる。

上記反応においてポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合には、アルコール類、アミン類等で処理することにより未反応のイソシアネート基を不活性化しておくことが好ましい。

上記(ロ)法のポリウレタン樹脂は、前記ジイソシアネート化合物と、アリル基を有するジオール化合物を含有するジオール成分とを、ジオール成分過剰下で、好ましくは有機溶媒中で、必要に応じて触媒を添加し、室温又は加熱することによりウレタンジオールを合成し、次いで、常温又は加熱下で四塩基酸無水物を反応させることにより合成される。

本発明で使用する四塩基酸無水物としては、例えばビロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-[3,3'-(アルキルホスホリル)ジフェニレン]ービス(イミノカルボニル)ジフタル酸二無水物、グリコールジアセテートとトリメリット酸無水物の付加体、ヒドロキノンジアセテートとトリメリット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメリット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無

水物（大日本インキ化学工業（株）製、商品名「エピクロンB-4400」）、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物等が使用できる。

ジイソシアネート化合物及びジオール成分の使用割合は、ジイソシアネート化合物1モルに対し、ジオール成分を1.05～2.0モルの範囲が好ましい。また、四塩基酸無水物の使用量は、ウレタンジオールの水酸基1当量に対し、四塩基酸無水物の酸無水物基を0.5～1.0当量とすることが好ましい。

アリル基の含有量及び酸価は、(イ)法と同様の量となる様に選ぶことが好ましい。

以上の(イ)又は(ロ)の方法により、製造される側鎖にアリル基及びカルボキシ基を有するポリウレタン樹脂の重量平均分子量は2,000～150,000の範囲が好ましい。

このようにして得られたポリウレタン樹脂には、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤が添加され、必要に応じてジアゾ樹脂、着色剤、安定剤等を添加し、また更に必要に応じて塗布溶媒を追加して、本発明の光重合性組成物とされる。

光重合開始剤としては、例えば米国特許第2367661号明細書に記載されている α -カルボニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル、米国特許第2722512号明細書に記載されている α -炭化水素置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書に記載されている多族キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載されているトリアリールビイミダゾール・p-アミノフェニルケトンの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-S-トリアジン系化合物、米国特許第4212970号明細書に記載されているオキサジアゾール系化合物、米国特許第3751259号明細書に記載されているアクリジン及びフェナジン化合物、特公昭51-48516号公報に記載されているベンゾチアゾール系化合物等が挙げられ、その使用量は組成物の固形分に対して0.5～0.2重量%の範囲が好ましい。

付加重合可能なエチレン性不飽和化合物は、常圧で沸点100℃以上で、かつ1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー又はオリゴマーである。このようなモノマー又はオリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート〔以下、メタクリレートとアクリレートを総称して、（メタ）アクリレートと言う。〕、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等

の単官能（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアネート、多価アルコール・アルキシレンオキサイド付加体の（メタ）アクリレート、多価フェノール・アルキレンオキサイド付加体の（メタ）アクリレート、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシアクリレート類等の多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。

これらの付加重合可能なエチレン性不飽和化合物の使用量は、組成物の固形分に対して5～70重量%の範囲が好ましい。

ジアゾ樹脂としては、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶媒可溶性のものが好ましい。

特に好適なジアゾ樹脂は、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩又は無機酸塩である。

有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ベンゼンホスフィン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキ

シル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して0～40重量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

また、本発明の感光性組成物には、ポリウレタン樹脂に対して50重量%以下の量で他の有機高分子結合剤を併用することもできる。このような有機高分子結合剤としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。

更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マイカイグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料等が挙げられる。市販品としては、例えば、「ピクトリアピュアブルーBCH」（保土谷化学工業（株）社製）、「オイルブルー#603」（オリエン特化学工業（株）社製）等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ（2-クロロエチル）、クエン酸トリブチル、等が挙げられる。

更に公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、一般に、本発明の平版印刷版用光重合性組成物の固形分の0～30重量%の範囲が好ましい。

更に必要に応じて、塗布溶媒を追加できる。このような塗布溶媒としては、前記のポリウレタン樹脂の製造に使用される有機溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、シクロヘキサノール等が挙げられ、それらの混合溶

媒が適当であり、場合によっては、更に水との混合溶媒も使用できる。

このようにして製造された感光性組成物は、ディップ塗布、カーテン塗布、ロール塗布、スプレー塗布、ホワラー塗布、スピナー塗布、エアナイフ塗布、ドクターナイフ塗布等周知の塗布方法にによって、支持体に塗布される。

支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネートなどの技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている各種の材料が挙げられる。また、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合は、砂目立て処理、陽極酸化処理、親水化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。塗布量としては、乾燥重量で通常約0.5～約5g/m²である。

塗布後、周知の方法により、乾燥して、支持体上に感光層を設けた感光性平版印刷版が得られる。この感光性平版印刷版の感光層にネガ画像による像露光を行なって感光層の露光部分を硬化させ、不溶化せしめた後、水性アルカリ現像液で現像して未露光部分を溶解除去すれば、支持体上に対応する画像が形成された平版印刷版が得られる。

露光に使用される適当な光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライド灯、キセノン灯、ケミカルランプ、レーザー等が挙げられる。

水性アルカリ現像液としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第3リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、等のアルカリ剤を含む水溶液が挙げられる。更に感光層未露光部の溶解性、現像液の浸透性を向上させる目的で、イソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸ソーダ等のアニオン界面活性剤；ベンジルアルコール、N-ベンジルエタノールアミン、フェノキシエタノール、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、イソプロピルアルコール、等の溶媒を添加することもできる。

本発明の感光性組成物は、平版印刷版用光重合性組成物として有用なものであるが、必ずしも、この用途に限定されるものではなく、樹脂凸版、スクリーン印刷版、フォトレジスト、カラーブルー、ホログラム形成材料

等の用途にも使用しうるものである。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例により、具体あ適に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

（合成例 1～7）

冷却管、攪拌装置を備えた反応器に、第 1 表に記載した種類、量のジイソシアネート化合物、カルボキシル基を有するジオール化合物、アリル基を有するジオール化合物及び溶媒を加え、40重量%溶液とした。乾燥窒素ガス雰囲気下で攪拌しつつ、徐々に 2 時間かけて 60℃ に昇温した。次いで、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.5g 加え、更に 90℃ で、反応性 NCO の割合が 0.5% 以下となるまで（約 6～8 時間）反応させた。次に、80℃ に降温し、メタノールを 10.0g 加えて 2 時間処理することによって、側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂溶液を得た。

このポリウレタン樹脂の酸価（固形分換算値）及びGPC分析によって測定した重量平均分子量（ポリスチレン換算）を第 1 表に示した。

また、NMR分析、IR分析の結果、ポリウレタン樹脂にアリル基及びカルボキシル基が導入されていることが確認された。

（合成例 8）

冷却管、攪拌装置を備えた反応器に 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 250g（1.0 モル）、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 134g（1.0 モル）及び、ジオキサン 580g を加え、乾燥窒素ガス雰囲気下で攪拌した。触媒として N,N-ジエチルアニリン 2g を添加し、攪拌下 8 時間加熱還流させた。その後、反応液を水

8、酢酸 80ml の溶液中に攪拌しながら投入し、ポリマーを析出させた。このポリマーをろ過、水洗後真空下乾燥させて、側鎖にカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂 370g を得た。このポリウレタン樹脂はGPC分析の結果、重量平均分子量 28,000 であり、また、酸価は、138.5 であった。

更に、このポリウレタン樹脂 80g を冷却管、攪拌装置を備えた反応器に入れ、ジメチルホルムアミド 400ml に溶解した。この溶液に、トリエチルアミン 12.6g（0.124 モル）を加え、80℃ に加熱後、アリルプロマイド 15.0g（0.124 モル）を攪拌下に 10 分間かけて滴下した。その後、2 時間攪拌を続けた後、反応液を水 8、酢酸 400ml の溶液中に攪拌しながら投入し、ポリマーを析出させた。このポリマーをろ過、水洗後、真空下に乾燥させて側鎖にアリル基とカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂〔比較ポリウレタン樹脂-1〕82g を得た。

このポリウレタン樹脂は、酸価が 67.0 であり、また、NMR分析、IR分析の結果アリル基及びカルボキシル基が導入されていることが確認された。

（実施例）

（1）感光性平版印刷版の作成

厚さ 0.30mm 厚のアルミニウム板をナイロンブラシと 400 メッシュのバミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てし、次いで 20% 硫酸電解液中、電流密度 2A/dm² で陽極酸化処理して、2.7g/m² の酸化皮膜を形成した。その後、3 号ケイ酸ソーダの 3% 水溶液中、60℃ 1 分間浸漬処理し水洗乾燥して支持体を得た。

この支持体の下記感光液をロールコーターで塗布し、100℃ 2 分間乾燥して感光性平版印刷版を得た。この時、乾燥塗膜重量は、2.0g/m² であった。

感光液

「ポリウレタン樹脂溶液」	25.2 g
又は「比較ポリウレタン樹脂」	10.0 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレー ト	5.0 g
ジアゾ樹脂 ^{*1)}	1.0 g
2-(4-スチリルフェニル)-4,6-ビス(ト リクロロメチル)-S-トリアジン	0.5 g
シュウ酸	0.15 g
「ビクトリアビュアブルーBOH」 ^{*2)}	0.2 g
「メガファックF-177」 ^{*3)}	0.06 g
エチレングリコールモノメチルエーテル	200 g

* 1) ジアゾ樹脂は、4-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物のp-トルエンスルホン酸塩である。

* 2) 「ビクトリアビュアブルーBOH」は、保土谷化学工業株式製の塩基性油溶性染料である。

* 3) 「メガファックF-177」は大日本インキ化学工業株式製のフッ素系界面活性剤である。

(2) 平版印刷版の作成

(1) で得られた感光性平版印刷版に網点ネガ画像のフィルム及び、段差0.15ステップウェッジを密着させ、これより1m離れた位置に設けた出力1kWのメタルハライ

ドランプ(岩崎電気(株)社製「アイドルフィン1000」)を用いて85秒間露光した。その後、下記現像液で25℃1分間現像して平版印刷版を得た。

現像液

N-ベンジルエタノールアミン	4.5 g
メタケイ酸ナトリウム	0.5 g
「ペレックスNBL」*6)	3.0 g
水	92.0 g

*6) 「ペレックスNBL」は、花王アトラス(株)製のアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム系アニオン型界面活性剤である。

(3) 感光性平版印刷版及び平版印刷版の評価
 感光性平版印刷版の塗膜性、経時安定性
 平版印刷版の耐刷性を評価し、その結果を第1表に示した。
 各試験条件を以下に示す。
 ・塗膜性：塗布乾燥後の塗膜状態を目視にて観察し評価した。
 ・経時安定性：感光性平版印刷版を60℃で湿度75%の状態に3日間保存し、その後、前記と同一条件で露光、現像した。感光性平版印刷版製造直後露光、現像したものと比較し、非画像部の印刷インキによる地汚れの有無、

現像性等を評価した。
 ・耐刷性：光感度が5段となる露光時間で露光した以外は、(2)と同様にして平版印刷版を作成した。この平版印刷版をローランドファボリット印刷機に取り付け、印刷インキ「GAPS-G紅」(大日本インキ化学工業(株)製)、湿し水「DH-78」(大日本インキ化学工業(株)製)の400倍希釈液を用いて印刷を行なった。20万枚印刷した時点で、網点太り、版とび等が発生せずに原面に忠実な印刷物が得られるか否かをもって評価した。

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
			ポリウレタン樹脂溶液-1	ポリウレタン樹脂溶液-2	ポリウレタン樹脂溶液-3	ポリウレタン樹脂溶液-4
ポリウレタン樹脂合成原料	ジイソシアネート化合物	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250.0g (1モル)	250.0g (1モル)	250.0g (1モル)	250.0g (1モル)
		2,4-トリレンジイソシアネート	—	—	—	—
		ヘキサメチレンジイソシアネート	—	—	—	—
		イソホロンジイソシアネート	—	—	—	—
	アリル基を有するジオール化合物	グリセロール- α -モノアリルエーテル	72.7g (0.55モル)	72.7g (0.55モル)	26.4g (0.2モル)	105.6g (0.8モル)
		ペンタエリスリトールジアリルエーテル	—	—	—	—
	カルボキシル基を有するジオール化合物	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸	60.3g (0.45モル)	60.3g (0.45モル)	107.2g (0.8モル)	26.8g (0.2モル)
		3,5-ジヒドロキシ安息香酸	—	—	—	—
	その他のジオール化合物	ビスフェノールA(1モル)のエチレンオキサイド(2.2モル)付加体	—	—	—	—
	溶媒	ジオキサン	574.5g	—	574.5g	573.6g
ジクロロエタン		—	574.5g	—	—	
生成ポリウレタン樹脂の		酸価(固形分換算値)	67.0	66.5	117.0	29.0
		重量平均分子量	30500	34200	38500	26700
感光性平版印刷版の塗膜性			良好	良好	良好	良好
感光性平版印刷版の経時安定性 60℃75%RH3日		ステップの上昇	+1	+1	+1	+2
		現像性	良好	良好	良好	良好
		地汚れ	なし	なし	なし	なし
平版印刷版の耐刷性			良好	良好	良好	良好

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
			ポリウレタン樹脂溶液－5	ポリウレタン樹脂溶液－6	ポリウレタン樹脂溶液－7	比較ポリウレタン樹脂－1
ポリウレタン樹脂合成の原料	ジイソシアネート化合物	4,4'－ジフェニルメタンジイソシアネート	－	－	－	
		2,4－トリレンジイソシアネート	174.0g (1モル)	－	－	
		ヘキサメチレンジイソシアネート	－	168.0g (1モル)	－	
		イソホロンジイソシアネート	－	－	222.0g (1モル)	
	アリル基を有するジオール化合物	グリセロール－ α －モノアリルエーテル	66.0g (0.5モル)	39.6g (0.3モル)	－	
		ペンタエリスリトールジアリルエーテル	－	－	108.0g (0.5モル)	
	カルボキシル基を有するジオール化合物	2,2－ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸	－	53.6g (0.4モル)	－	
		3,5－ジヒドロキシ安息香酸	77.0g (0.5モル)	－	92.4g (0.6モル)	
	その他のジオール化合物	ビスフェノールA(1モル)のエチレンオキシド(2.2モル)付加体	－	97.4g (0.3モル)	－	
溶媒	ジオキサン	475.5g	537.9g	633.6g		
	ジクロロエタン	－	－	－		
生成ポリウレタン樹脂の	酸価(固形分換算値)		88.1	62.6	80.5	67.0
	重量平均分子量		28800	59200	10800	29500
感光性平版印刷版の塗膜性			良好	良好	良好	スジムラハジキ、ブツ発生
感光性平版印刷版の経時安定性 60℃75%RH3日	ステップの上昇		+2	+1	+1	+4
	現像性		良好	良好	良好	低下
	地汚れ		なし	なし	なし	有り
平版印刷版の耐刷性			良好	良好	良好	良好

〔発明の効果〕

本発明の感光性組成物は、特定の側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂を含有するのであり、特に感光性平版印刷版を用いた場合、塗膜

性、経時安定性等の品質を向上させることができ、かつ、高耐刷力が得られる。また、製造法が簡便で安価な新規ポリウレタン樹脂を使用するため、本発明の感光性組成物は、経済的に有利である。

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平2-232217 (J P, A)
 特開 昭54-53193 (J P, A)
 特開 平1-245245 (J P, A)
 特開 昭60-43896 (J P, A)
 特開 昭59-36246 (J P, A)
 特開 昭55-717 (J P, A)